

Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción

ISSN: 2007-6835

editorial.revista.alconpat@gmail.com

Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, A. C. México

Castro Borges, Pedro

Journal of the Latin-American association of quality control, pathology and recovery of construction
Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y
Recuperación de la Construcción, vol. 9, núm. 3, 2019, Setembro-Dezembro
Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, A. C.
Mérida, México

Disponível em: https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=427659112001



Número completo

Mais informações do artigo

Site da revista em redalyc.org



Sistema de Informação Científica Redalyc

Rede de Revistas Científicas da América Latina e do Caribe, Espanha e Portugal Sem fins lucrativos acadêmica projeto, desenvolvido no âmbito da iniciativa acesso aberto



Revista ALCONPAT



www.revistaalconpat.org eISSN 2007-6835

Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción

Influência de um Aditivo Natural (Mucilagem de Nopal) nas Propriedades Eletroquímicas do aço da armadura do Concreto

Y. Díaz-Blanco¹, C. Menchaca-Campos¹, C. I. Rocabruno-Valdés², J. Uruchurtu-Chayarín¹*

* Autor de Contato: juch25@uaem.mx
DOI: http://dx.doi.org/10.21041/ra.v9i3.429

Recepção: 29/07/2019 | Aceitação: 21/08/2019 | Publicação: 30/08/2019

RESUMO

Nesta investigação, avaliou-se o efeito da mucilagem de Nopal sobre as propriedades eletroquímicas do concreto. Três concentrações deste aditivo foram dosadas com uma proporção Nopal-água de 1: 1, 1: 2 e 1: 3. Os ensaios de compressão foram realizados após 28 dias de cura. As amostras foram avaliadas por 270 dias através de diversas técnicas eletroquímicas, tais como: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Ruído Eletroquímico (EN) e Resistência à Polarização Linear (LPR). Os resultados indicam uma diminuição na resistência à compressão em amostras com mucilagem de Nopal aos 28 dias. O início da corrosão do aço foi retardado e a taxa de corrosão foi menor nas amostras com mucilagem de Nopal. A preservação e armazenamento deste aditivo antes de ser usado em concreto pode ser um desafio para analisar.

Palavras-chave: mucilagem de nopal; armadura do concreto; técnicas eletroquímicas; corrosão.

Citar como: Díaz-Blanco, Y., Menchaca-Campos, C., Rocabruno-Valdés, C. I., Uruchurtu-Chavarín J. (2019), "Influência de um Aditivo Natural (Mucilagem de Nopal) nas Propriedades Eletroquímicas do aço da armadura do Concreto", Revista ALCONPAT, 9 (3), pp. 260 – 276, DOI: http://dx.doi.org/10.21041/ra.v9i3.429

Informações legais

Revista ALCONPAT é uma publicação trimestral da Associação Latino-Americana de Controle de Qualidade, Patologia e Recuperação de Construção, Internacional, A.C., Km. 6, antiga estrada para Progreso, Merida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Website: www.alconpat.org

Editor responsável: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de direitos de uso exclusivo: No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos concedidos pelo Instituto Nacional de Direitos Autorais. Responsável pela última atualização deste número, Unidade de Informática ALCONPAT, Eng. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antiga estrada para Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310. As opiniões expressas pelos autores não refletem necessariamente a posição do editor.

É totalmente proibida a reprodução total ou parcial dos conteúdos e imagens da publicação sem autorização prévia do ALCONPAT International A.C.

Qualquer discussão, incluindo a resposta dos autores, será publicada no segundo número do ano 2020, desde que a informação seja recebida antes do fechamento do primeiro número do ano de 2020.

¹ Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAP), Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas (IICBA), Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, México.

² Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CENIDET), Tecnológico Nacional de México (TecNM), Cuernavaca, México.

Natural Additive (Nopal Mucilage) on the Electrochemical Properties of Concrete Reinforcing Steel

ABSTRACT

In this investigation the effect of Nopal mucilage on the electrochemical properties of concrete was evaluated. Three concentrations of this additive were designed with a Nopal-water ratio of 1:1, 1:2 and 1:3. Compressive tests were performed after 28 days of curing. Specimens were evaluated for 270 days through various electrochemical techniques such as: Open Circuit Potential (OCP), Electrochemical Noise (EN) and Linear Polarization Resistance (LPR). Results indicate a decrease in compressive resistance in samples with Nopal mucilage at 28 days. The onset of steel corrosion was delayed and the corrosion rate was lower for samples with Nopal mucilage. The conservation and storage of this additive before being used in concrete can be a challenge to analyze.

Keywords: Nopal mucilage; reinforcing concrete; electrochemical techniques; corrosion.

Influencia de un aditivo natural (mucílago de nopal) en las propiedades electroquímicas del acero de refuerzo de hormigón

RESUMEN

En esta investigación se evaluó el efecto del mucílago de Nopal sobre las propiedades electroquímicas del concreto. Se diseñaron tres concentraciones de este aditivo con una relación Nopal-agua de 1:1, 1:2 y 1:3. Las pruebas de compresión se realizaron a los 28 días de curado. Las muestras se evaluaron durante 270 días a través de diversas técnicas electroquímicas como: Potencial a Circuito Abierto (OCP), Ruido Electroquímico (EN) y Resistencia a la Polarización Lineal (LPR). Los resultados indican una disminución en la resistencia a la compresión en muestras con mucílago de Nopal a los 28 días. El inicio de la corrosión del acero se retrasó y la velocidad de corrosión fue menor para las muestras con mucílago de Nopal. La conservación y el almacenamiento de este aditivo antes de usarse en el concreto puede ser un desafío para analizar. **Palabras clave**: Mucílago de nopal; hormigón armado; técnicas electroquímicas; corrosión.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão de armaduras em estruturas de concreto expostas a ambientes contaminados com cloretos é a causa mais comum de deterioração prematura (Hansson, 1984; Pech-Canul e Castro, 2002). Esse fenônmeno leva a grandes perdas econômicas, bem como à redução da vida útil das estruturas (Valipour et al., 2014). Nas últimas décadas, numerosas investigações foram realizadas neste campo para analisar as causas e características desse fenômeno e fornecer soluções para essa importante manifestação patológica do concreto. Normalmente, um concreto de boa qualidade mantém o aço protegido devido a sua alta alcalinidade, além disso, o cobrimento de concreto atua como uma barreira física que impede o acesso de agentes agressivos do meio ambiente (Hansson, 1984). Essas propriedades são perdidas em uma idade precoce, portanto, o uso de materiais naturais ou aditivos que melhoram as propriedades do concreto e prolongam sua vida útil é um aspecto muito importante a ser considerado.

Atualmente, os aditivos fazem parte integrante dos componentes em misturas à base de cimento (Ramírez-Arellanes et. Al., 2012). No entanto, apesar da eficácia dos aditivos sintéticos para melhorar as diferentes propriedades do concreto, estes são altamente poluentes. Nesse sentido, a

investigação de aditivos naturais de plantas e seu uso no concreto estão se tornando cada vez mais relevantes.

O gênero Opuntia pertence à família Cactaceae e também é conhecido como planta pera-cacto (Sáenz et al., 2004). Um dos principais usos da família Cactaceae está diretamente relacionado à produção de mucilagem. Os caules e folhas secretam um líquido viscoso, que é uma goma ou hidrocolóide, composto principalmente de polissacarídeos. Os polissacarídeos são compostos de longas cadeias de unidades monossacarídicas, resultando em moléculas de carboidratos poliméricos (Zhang et.al., 2019). Este carboidrato complexo tem usos potenciais como aditivo para vários produtos industriais (Sáenz et. Al., 2004). Utilizou-se como purificador de água, como aditivo em argamassas de cal para melhorar sua adesão, além de um aditivo capaz de modificar as propriedades em argamassas tanto no estado fresco quanto endurecido (León-Martínez et. Al., 2010). Seu uso no concreto varia de acordo com as propriedades a serem modificadas, tais como: trabalhabilidade, aspectos como a homogeneidade da pasta, bem como o tempo de endurecimento da mistura (Zhang et. Al., 2019). Além disso, é considerada uma fonte potencial de hidrocolóides industriais com muitas aplicações na indústria de alimentos (Cárdenas et al., 1997; Sáenz et al., 2004; León-Martínez et al., 2010).

Opuntia ficus-indica, é uma planta nativa do México que cresce em áreas áridas e semi-áridas. Atualmente seu cultivo por razões comerciais se espalhou para países como Itália, Estados Unidos, Chile e Argentina (Torres-Acosta, 2007; Martinez-Molina et al., 2015). No México, esta planta é chamada Nopal e é uma grande fonte de alimento para a população em geral, bem como para o gado. Desde os tempos antigos, o gel produzido por este cacto foi usado para pintar e cobrir paredes de adobe, bem como para a manutenção e preservação de igrejas e edifícios históricos na América Latina (Chandra et al., 1998; Torres-Acosta e Martínez). -Madrid, 2005; Torres-Acosta, 2007).

Diferentes estudos concordam que os compostos presentes na mucilagem de Nopal são muito variados, sendo capazes de encontrar proteínas, bem como diferentes tipos e composições de polissacarídeos (Chandra et al., 1998). Em geral, a composição de carboidratos na mucilagem contém proporções variáveis de l-arabinose, d-galactose, l-ramnose e d-xilose como as principais unidades de açúcar (León-Martínez et. Al., 2011). Alguns polímeros naturais são capazes de modificar propriedades específicas de materiais cimentícios durante a construção (Peschard et al., 2004). Algumas propriedades das argamassas de cimento no estado fresco podem ser melhoradas com a adição de polímeros hidrossolúveis. As misturas de cimento modificadas com estes polímeros têm uma alta retenção de água do que as argamassas comuns. Este comportamento devese principalmente às partes hidrofílicas dos polímeros que fixam as moléculas de água na mistura fresca, evitando a secagem por evaporação e absorção no material poroso circundante (Knapen e Van Gemert, 2009).

Ramírez-Arellanes et al. (Ramírez-Arellanes et al., 2012) analisaram o efeito da mucilagem de Nopal na pasta de cimento; determinando que os tempos de ajuste aumentaram com a adição deste aditivo natural. Além disso, relataram que houve alterações na microscopia de misturas com mucilagem. Outros autores relatam que os tamanhos dos cristais de hidróxido de cálcio são reduzidos (Chandra et. Al., 1998) e na presença de polímeros solúveis em água a microestrutura do concreto é modificada (Peschard et. Al., 2004; Knapen e Van Gemert, 2009).

Outras descobertas preliminares sugerem que pequenas concentrações de gel de Nopal podem ser úteis como inibidor de corrosão para a armadura em argamassas contaminadas com cloreto. Houve uma melhora na durabilidade das amostras de gel de Nopal, devido a um aumento na resistência à polarização e uma diminuição na fissuração induzida por corrosão (Martinez-Molina et. Al., 2015). A presente pesquisa enfoca o estudo da mucilagem de Nopal como aditivo modificador das propriedades eletroquímicas do concreto armado. Nesse sentido, o objetivo desta investigação é fornecer uma solução que minimize os danos causados pela corrosão da armadura, sendo está a manifestação patológica que mais afeta as estruturas de concreto armado. Um parâmetro

importante da análise é determinar a taxa de corrosão da armadura com a adição de diferentes concentrações de mucilagem de Nopal e analisar seu efeito ao longo do tempo.

1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Extração de mucilagem de nopal.

As folhas de cacto usadas foram frescas e não tinham espinhos. Para proceder à extração da mucilagem do Nopal, realizou-se o seguinte procedimento: i) a limpeza das folhas foi realizada para eliminar traços de poeira e outros resíduos; ii) as folhas foram cortadas em pedaços de 1cm x 1cm para extração do gel, tanto quanto possível e iii) as peças foram misturadas com água para obter três concentrações de mucilagem em uma proporção de peso Nopal-água de 1: 1, 1: 2 e 1: 3, como pode ser observado na Figura 1.

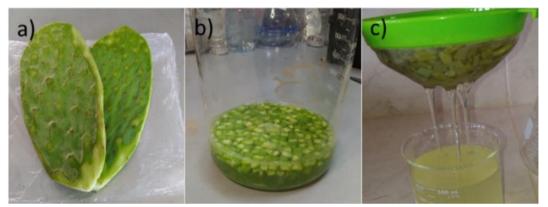


Figura 1. a) Folhas de cacto frescas, b) Cacto de pera espinhosa misturado com água e c) Processo de filtração da mucilagem de Nopal.

A extração da mucilagem de Nopal foi realizada por dois métodos, os quais são descritos abaixo. Maceração à temperatura ambiente, em que cada mistura de Nopal com água foi deixada a macerar por 48 horas para uso posterior no concreto. Após esse tempo, a solução começou a adquirir um tom mais escuro e um certo cheiro de decomposição, como afirmam outros autores (Chandra et al., 1998). O método de extração a seguir foi maceração aplicando temperature, neste caso as misturas de Nopal e água foram colocadas em forno aplicando uma temperatura de 95 graus Celsius por 10 minutos. Em seguida, foi deixado em repouso por 24 horas, quando a solução foi incorporada ao concreto. Em ambos os métodos de extração, antes de incorporar a mucilagem de Nopal no concreto, a solução foi filtrada.

2.2 Dosagem do concreto.

Os traços de concreto foram dosados usando um cimento CPC30R (Tipo II ASTM-C-150) levando em conta uma resistência característica de 250 kg/cm². A relação água/cimento utilizada foi de 0,45 para cada uma das misturas feitas. A areia do rio foi usada como um agregado fino e o agregado grosso da pedra britada tinha um tamanho máximo de 20 mm. A armadura era composta pelo grau 42 de 3/8 polegadas e as barras corrugadas não tiveram nenhum tratamento de superfície. As proporções para as misturas de concreto são mostradas na Tabela 1.

	_	\mathcal{C}			•				•					
	Quantidade de materiais por amostra.													
Materiais	CO		CO+1-1N		CO+1-2N		CO+1-3N		CO+1-1NT		CO+1-2NT		CO+1-3NT	
	CS	PS	CS	PS	CS	PS	CS	PS	CS	PS	CS	PS	CS	PS
Cimento (kg)	0.041	0.231	0.041	0.231	0.041	0.231	0.041	0.231	0.041	0.231	0.041	0.231	0.041	0.231
Areia (kg)	0.081	0.452	0.081	0.452	0.081	0.452	0.081	0.452	0.081	0.452	0.081	0.452	0.081	0.452
Brita (kg)	0.127	0.711	0.127	0.711	0.127	0.711	0.127	0.711	0.127	0.711	0.127	0.711	0.127	0.711
Água (l)	0.019	0.105		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Nopal mucilagem (l)	-	-	0.019	0.105	0.019	0.105	0.019	0.105	0.019	0.105	0.019	0.105	0.019	0.105

Tabela 1. Dosagem do concreto para cada amostra cílindrica (CS) e amostra prismatica (PS).

As amostras foram projetadas com 30 mm de cobrimento de concreto entre a borda das barras e as laterais do cubo. Portanto, as amostras tinham 7 cm de largura, 10 cm de comprimento e 10 cm de altura, e a área exposta das barras de aço em contato com o concreto era de 18 cm², como visto na Figura 2. Cada barra de aço era revestida com fita adesiva interface ar-argamassa como descrito por outros autores (González et al., 2004; Caré e Raharinaivo, 2007; Poursaee, 2010).

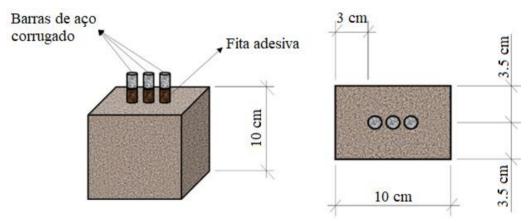


Figura 2. Dimensões das amostras de concreto.

A preparação dos traços foi realizada à temperatura ambiente no interior do laboratório. Uma vez que todos os elementos sólidos foram misturados, a mucilagem de Nopal foi adicionada de acordo com a concentração obtida. Somente água foi adicionada à amostra de controle, no resto das amostras a água foi substituída pela mucilagem de Nopal. Após 24 horas de fabricação, as amostras foram colocadas em água por 28 dias, período em que foi realizada a cura do concreto. Depois disso, eles permaneceram parcialmente submersos pelo resto do período de ensaio em uma solução de cloreto de sódio a 3%, simulando um ambiente marinho. A distância entre a borda superior das amostras e a solução foi mantida em torno de 2 cm.

Os primeiros ensaios eletroquímicos foram iniciados após 24 horas de mistura dos materiais e para os próximos 270 dias. Todos os ensaios foram realizados mantendo as amostras na solução de cura no início e depois na solução de cloreto de sódio. As técnicas utilizadas para analisar o comportamento eletroquímico da armadura foram as seguintes: Potencial de Circuito Aberto, Ruído Eletroquímico e Resistência à Polarização Linear.

A Tabela 2 mostra a nomenclatura utilizada para identificar cada amostra com as diferentes concentrações de mucilagem de Nopal, bem como a amostra controle.

Tabela 2. Identificação das amostras

Amostras	Relação peso Nopal-água	Método de extração	Nomenclatura	
1		Nenhuma mucilage Nopal (CO)	СО	
2	1:1	Maceração à temperature ambiente (N)	CO+1-1N	
3	1:2	Maceração à temperature ambiente (N)	CO+1-2N	
4	1:3	Maceração à temperature ambiente (N)	CO+1-3N	
5	1:1	Maceração aplicando temperatura (NT)	CO+1-1NT	
6	1:2	Maceração aplicando temperatura (NT)	CO+1-2NT	
7	1:3	Maceração aplicando temperatura (NT)	CO+1-3NT	

2.3 Técnica de resistência à compressão.

A técnica de Resistência à Compressão é uma das ferramentas mais utilizadas na análise das propriedades mecânicas do concreto. Três amostras de concreto foram projetadas para cada concentração de mucilagem de Nopal, incluindo amostras sem mucilagem. O ensaio de resistência à compressão foi realizado 28 dias após o processo de cura de todas as amostras, permanecendo úmido. As amostras cilíndricas foram projetadas a partir de tubos de PVC com uma relação altura / diâmetro igual a 2, com as seguintes dimensões: 4,3 cm de diâmetro e 8,6 cm de altura. Os exemplares foram dimensionados, considerando que em cada etapa deste projeto foi garantido o menor consumo de energia e materiais. Os parâmetros foram definidos de acordo com a norma ASTM C39 (Dúran-Herrera et al., 2012; Rahmani et al., 2013).

2.4 Parâmetros de técnicas eletroquímicas

2.4.1 Técnica de potencial de circuito aberto

A técnica de Potencial de Circuito Aberto é uma das ferramentas mais amplamente utilizadas para a análise de estruturas de concreto armado (Morozov et al., 2013). A medição do potencial de circuito aberto foi realizada contra um eletrodo de calomelano saturado (SCE). Neste caso, foi feita uma medição dos eletrodos de aço de cada amostra. O valor final obtido foi a média das três medidas. A primeira leitura foi feita 24 horas após a coleta das amostras e as medições semanais foram realizadas por um período de 270 dias. Para isso, foi utilizado um multímetro ligando um terminal ao eletrodo de trabalho e o outro ao eletrodo de referência do Calomel. Para medir o Potencial do Circuito Aberto, o eletrodo de referência foi colocado dentro da solução de cura e da solução salina, o mais próximo possível dos eletrodos de trabalho. Foi levado em conta que a ponta do eletrodo de referência do calomel foi separada do fundo do recipiente da solução. A Tabela 3 mostra as faixas de valores de potencial de corrosão para estruturas de concreto armado e os critérios de probabilidade de corrosão de acordo com ASTM C876 (Morris et. Al., 2002; Pérez-Quiroz et al., 2008).

Tabela 3. Critérios de probabilidade de corrosão para armadura relacionados à medição do Potencial de Circuito Aberto (OCP).

Valores de potencial de circuito aberto (OCP) (mV vs. SCE)	Critérios de probabilidade de corrosão
> -125	10% de risco de corrosão
-126 to -275	Risco de corrosão intermediário
< -276	90% de risco de corrosão

2.4.2 Técnicas de ruído eletroquímico.

Processos de corrosão, tais como: corrosão generalizada e localizada, corrosão sob tensão, bem como fenômenos de passivação, geram flutuações espontâneas no potencial de corrosão livre do eletrodo (Gusmano et al., 1997). Um potenciostato ACM Instruments Auto ZRA foi usado para analisar o ruído eletroquímico de todas as amostras. As leituras para cada ensaio foram 1024 dados com uma taxa de amostragem de um dado por segundo. Além disso, o método padrão de análise de três eletrodos nominalmente idênticos foi utilizado (Cottis, 2001).

Uma das vantagens mais importantes oferecidas por essa técnica eletroquímica é que sua aplicação não implica qualquer alteração artificial do sistema durante o tempo de ensaio (Legat et al., 2004). Um parâmetro amplamente utilizado na análise do sinal de ruído eletroquímico é a resistência ao ruído (R_n), definida como a razão entre os desvios-padrão do potencial e o ruído atual, segundo a equação (Bing et al., 2007):

$$R_{n} = \frac{\sigma_{v}}{\sigma_{i}} \tag{1}$$

onde, σ_v é o desvio padrão do ruído potencial e σ_i é o desvio padrão do ruído atual. Uma remoção de tendência linear das séries temporais de potencial e corrente foi realizada.

Alguns autores analisaram a relação entre resistência ao ruído (R_n) e resistência à polarização (R_p) , concluindo que eles podem ser considerados equivalentes para muitos sistemas (Aballe et. Al., 2001; Girija et al., 2007).

2.4.3 Técnica de resistência polarização linear.

A técnica de Resistência à Polarização Linear é uma ferramenta muito versátil frequentemente utilizada para os estudos eletroquímicos da armadura embutida em concreto (Andrade et al., 2001). Uma de suas principais vantagens é que permite determinar a cinética do processo corrosivo. De acordo com outros estudos, um sinal de tensão foi aplicado na faixa de \pm 20 mV sobre o potencial de corrosão (E_{corr}), sendo um sinal de corrente registrado como resposta (Poursaee, 2010). Para a medição da Resistência à Polarização Linear, foi aplicada uma taxa de varredura de 10 mV / min. Além disso, o eletrodo de referência e eletrodo contador de grafite foram colocados dentro da solução de cura e solução salina. Ambos os eletrodos foram colocados próximos um do outro e o mais próximo possível dos eletrodos de trabalho. A resistência de polarização pode ser determinada através da expressão (2), estabelecida como a inclinação da curva de polarização em torno do potencial de corrosão, E_{corr} (Andrade e Alonso, 1996; Morris et al., 2002):

$$R_{p} = \frac{\Delta E}{\Delta I} \tag{2}$$

onde R_p é a resistência de polarização (Ω), ΔI é mudança na corrente (A) e ΔE é mudança no potencial (V) (Poursaee, 2010). De acordo com a equação (3) proposta por Stern-Geary, é possível determinar a taxa de corrosão da armadura através de uma constante de proporcionalidade B. Esta equação afirma que a densidade de corrente I_{corr} é inversamente proporcional ao R_p (Hansson, 1984 Morris et al., 2002):

$$i_{corr} = \frac{B}{R_n} \tag{3}$$

As faixas de valores de taxa de corrosão em termos da vida útil da armadura são mostradas na Tabela 4 (Andrade e Alonso, 1996).

Tabela 4. Intervalos da taxa de corrosão relacionada ao grau de corrosão do aço no concreto em termos de vida útil.

Corrente te corrosão I _{corr} (µA/cm²)	CR (mm/y)	Condição da armadura		
$I_{corr} < 0.1$	< 0.001	Desprezível.		
I _{corr} 0.1 - 0.5	0.001-0.005	Baixa a moderada corrosão.		
I _{corr} 0.5 - 1.0	0.005-0.010	Moderada a alta corrosão.		
$I_{corr} > 1.0$	> 0.010	Alta taxa de corrosão.		

A partir dos valores de I_{corr}, foi determinada a eficiência da mucilagem de Nopal como inibidor de corrosão da armadura, conforme a seguinte equação (Díaz-Cardenas et al., 2017):

I. E. (%) =
$$\left[\frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \right] * 100$$
 (4)

onde: I.E. é a eficiência do inibidor, I_{corr} é a densidade de corrente de corrosão (μA / cm²) sem inibidor e I'_{corr} é a densidade de corrente de corrosão (μA / cm²) com inibidor.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1 Resistência à compressão.

A tabela 5 mostra os valores médios de resistência à compressão após 28 dias de cura de concreto.

Tabela 5. Valores médios de resistência à compressão após 28 dias.

Amostras

Resistência à

Amostras

Resistência à

Amostras	Resistência à compressão (kg/cm²)
СО	248.9
CO+1-1N	223.5
CO+1-2N	234.9
CO+1-3N	246.5
CO+1-1NT	225.8
CO+1-2NT	234.6
CO+1-3NT	244.1

Como pode ser visto, não há diferenças significativas nos valores de resistência à compressão, independentemente do método de extração da mucilagem Nopal. Por outro lado, como pode ser visto após 28 dias, todas as amostras com mucilagem de Nopal mantêm os valores de resistência à compressão menores que a amostra controle. Isso se deve ao fato de que a mucilagem do Nopal retém a água e diminui a taxa de hidratação do cimento nas primeiras idades, devido à parte hidrofílica dos polímeros presentes na mucilagem fixar as moléculas de água na mistura fresca (Knapen e Van Gemert, 2009). Para amostras com concentração 1-3 de mucilagem de Nopal, houve diminuição na resistência entre 2,4 e 4,8 kg / cm², porém, na relação concentração 1-1 de mucilagem, a diminuição na resistência à compressão manteve-se entre 23,3 e 25,4 kg / cm² em relação às amostras de controle. Alguns autores descrevem uma tendência semelhante e mostram que a presença de polissacarídeos na solução de mucilagem são as principais causas desse comportamento (Chandra et al., 1998). Sabe-se também que a mucilagem de Nopal como aditivo natural no concreto é capaz de retardar a fixação do cimento (Peschard et al., 2004). No entanto,

de acordo com Chandra et. al. (Chandra et al., 1998) a longo prazo, a mucilagem do cacto favorece o aumento da resistência à compressão, excedendo os valores da amostra controle.

2.2 Potencial de circuito aberto.

Os valores do potencial de corrosão para todas as amostras com mucilagem de Nopal estão detalhados na Figura 3.

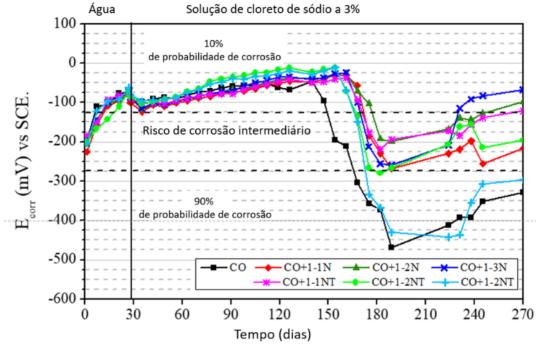


Figura 3. Comportamento dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo.

Durante o processo de cura do concreto, fica claro que o potencial de todas as amostras adquire valores muito nobres, entre -90 e -50 mV. Estes valores permanecem na faixa de 10% de probabilidade de corrosão (Pérez-Quiroz et. Al., 2008). A alta alcalinidade, assim como a presença de umidade e oxigênio na rede de poros de concreto, são fatores que influenciam esses valores potenciais. Sob essas condições, o aço desenvolve uma camada passiva de óxidos, compacta e à prova de água (Hansson, 1984).

Todas as amostras com mucilagem Nopal, têm uma queda em seus valores e atingem a faixa de risco intermediário de corrosão. Possivelmente, devido à presença de íons cloreto na superfície do aço, ocorre corrosão localizada e consequentemente a quebra da camada passiva (Caré e Raharinaivo, 2007). Embora com o avanço do período de exposição, as condições ideais do concreto pareçam ser mantidas e os valores potenciais sejam gradualmente recuperados, aproximando-se de valores de potencial mais nobres, entre -210 e -60 mV. Diferentemente da amostra de controle que atinge valores próximos a -500 mV com uma probabilidade de corrosão de 90%. A amostra de CO + 1-3N apresentou o melhor comportamento com valores de potencial muito nobre, em torno de 60 mV aos 270 dias de ensaio.

Vários fatores influenciam o comportamento das amostras de mucilagem de Nopal. O gel de cacto atua como um aditivo retardante da cimentação (Zhang et al., 2019). Além disso, é capaz de reter umidade por um longo período de tempo, porque os polissacarídeos têm um caráter de retenção de água e diminuem a velocidade de secagem do concreto (Chandra et al., 1998). Portanto, o processo de microfissuração do concreto é reduzido, um fenômeno que ocorre especialmente em climas quentes (Zhang et al., 2019).

3.3 Ruído eletroquímico.

Como exemplo, as séries temporais seguintes mostram as flutuações atuais das amostras com mucilagem de Nopal obtida por maceração à temperatura ambiente, ver Figura 4 e Figura 5.

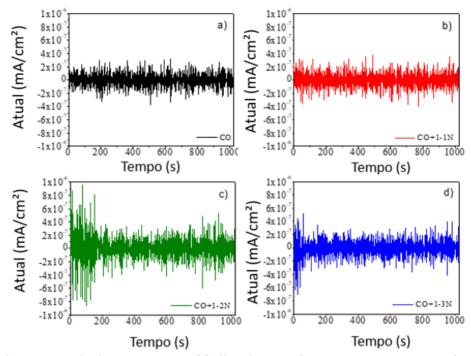


Figura 4. Séries temporais de corrente aos 28 dias de cura do concreto para as seguintes amostras: a) CO, b) CO + 1-1N, c) CO + 1-2N e d) CO + 1-3N.

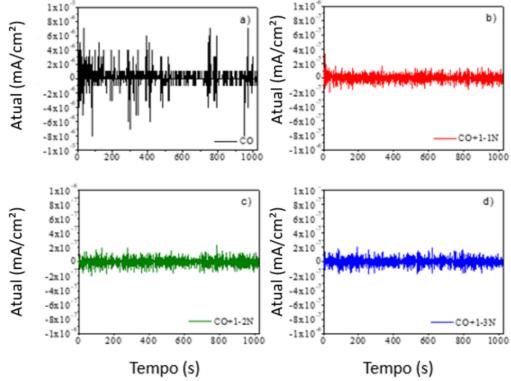


Figura 5. Séries temporais de corrente aos 161 dias de cura do concreto para as seguintes amostras: a) CO, b) CO + 1-1N, c) CO + 1-2N e d) CO + 1-3N.

Após 28 dias de cura do concreto, todas as séries temporais atuais mostram um comportamento similar com flutuações que atingem valores de até 2x10-7 mA/cm². Estes baixos valores de corrente são indicativos de um estado de passivação na armadura. A camada passiva de aço evolui com o tempo (Hansson, 1984) e, por meio dessa técnica, essas pequenas alterações nos valores atuais podem ser detectadas (Gusmano et al., 1997; Cottis, 2001). Somente a amostra de CO + 1-3N possui alguns transientes com valores de até 8x10-7 mA cm².

Com o avanço do tempo de exposição ao ambiente agressivo, pode-se observar uma mudança significativa no comportamento das séries temporais para a amostra de CO. Em geral, observa-se uma mudança nos valores das séries temporais atuais até uma ordem de grandeza, com alguns transientes atingindo valores de até 8x10-6 mA/cm². Esse comportamento pode estar associado à presença de íons cloreto na superfície do aço, que causam a ruptura da camada de óxido (Hansson, 1984). Por outro lado, as amostras com mucilagem de Nopal para o dia 161 mostram uma diminuição nos valores atuais, e nenhuma mudança abrupta é observada. Isso é uma indicação de que o aço de passivação de aço é mantido, assim como as condições para que ele permaneça nesse estado.

A figura 6 mostra os valores de resistência a ruído determinados a partir dos valores do desvio padrão de tensão e corrente das séries temporais analisadas.

No início dos ensaios, observa-se um aumento progressivo de R_n . Esses resultados mostram que a mucilagem do cacto não afeta negativamente o processo de cura do concreto e garante as condições para a armadura desenvolver um filme passivo. Após 150 dias de ensaio, a amostra de controle mostra uma queda nos valores de R_n próximos a $2x104~\Omega^*cm^2$, com flutuações significativas em seus valores. Esse comportamento indica que o início da corrosão consiste em uma série de eventos localizados severos (Legat et al., 2004).

No final do período de ensaio, todas as amostras com Nopal mantiveram valores superiores a 1x105 $\Omega^* cm^2$, com exceção da amostra de CO + 1-3NT, que manteve um desempenho ligeiramente superior em relação à amostra de controle. Em contraste, a amostra de CO + 1-3N alcançou valores superiores a 4x105 Ω * cm², melhorando significativamente as propriedades eletroquímicas do concreto armado. Esta resposta evidencia parte das vantagens oferecidas por este gel Nopal, pois atua não apenas como retardador do assentamento do concreto, mas também como aditivo que pode melhorar a resposta eletroquímica da armadura, retardar o início e a propagação ativa da corrosão do aço (Martinez-Molina et al., 2015).

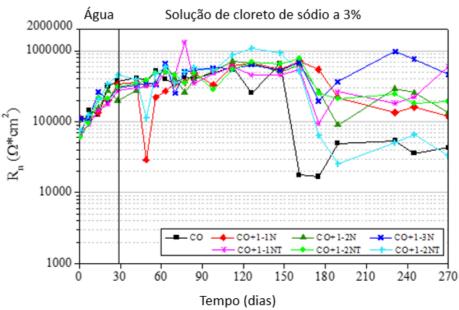


Figura 6. Comportamento dos valores de resistência ao ruído (R_n) com o tempo.

3.4 Resistência de Polarização Linear.

Na Figura 7 podem ser observados os valores de R_p obtidos da técnica de resistência à polarização linear.

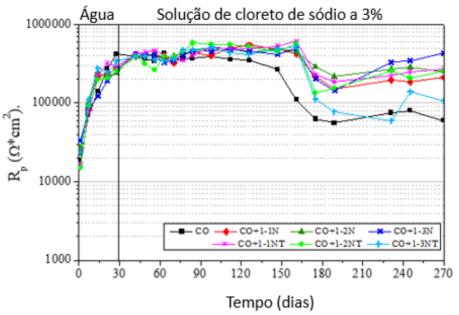


Figura 7. Comportamento dos valores de resistência à polarização (R_p) com o tempo.

Em geral, pode-se observar que esses resultados mostram uma tendência semelhante aos valores de resistência a ruído. O bom desempenho da mucilagem de Nopal dentro da matriz de concreto é evidente, pois apesar de apresentar uma queda nos valores de R_p após 150 dias de exposição ao ambiente agressivo, progressivamente a resistência de todas as amostras aumenta no final do período experimental.

Uma propriedade muito importante que influencia o comportamento descrito pelas amostras com a mucilagem de Nopal é a sua alta viscosidade, um parâmetro que melhora a trabalhabilidade da mistura assim como a homogeneidade do concreto (Knapen e Van Gemert, 2009; León-Martínez et al. al., 2014). Alguns estudos afirmam que certos polímeros naturais (polissacarídeos) presentes na mucilagem de Nopal, reagem com os compostos de cimento formando complexos que reduzem a porosidade no concreto, principalmente por serem compostos menores (Chandra et al., 1998; Ramírez-Arellanes et al. al., 2012).

Uma correlação linear foi feita a partir dos resultados de R_n e R_p de todas as amostras, como mostrado na Figura 8.

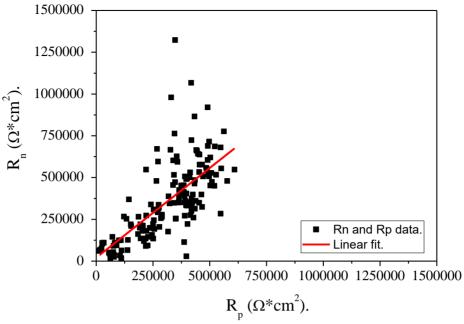


Figura 8. Correlação entre os valores de R_n e R_p de todas as amostras.

A partir desta análise, obteve-se um coeficiente de correlação com um valor de 0,695. Este valor indica uma correlação razoável entre os resultados de ambas as técnicas eletroquímicas (Kearns et al., 1996), tendo em conta que um valor de zero indica que não há correlação e um valor de um indica uma correlação muito boa. Estes resultados confirmam que ambas as técnicas são equivalentes e adequadas para o estudo eletroquímico da armadura. De fato, muitos estudos do comportamento eletroquímico da armadura, em particular com o uso dessas técnicas, têm sido relatados na literatura (Andrade et al., 2004; Legat et al., 2004; Bing et al., 2007; Poursaee, 2010).

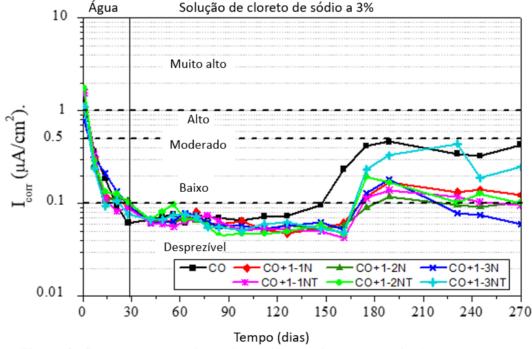


Figura 8. Comportamento dos valores da taxa de corrosão (i_{corr}) com o tempo.

A taxa de corrosão é inversamente proporcional aos valores de resistência à polarização linear a partir dos quais o I_{corr} foi determinado para todas as amostras (Andrade e Buják, 2013). Segundo algumas pesquisas o fator de proporcionalidade (constante B) varia de 13 a 52 mV. Neste estudo sobre a análise da taxa de corrosão da armadura, aplicou-se um valor de B=26 mV (Andrade et al., 2004). Todos os valores da taxa de corrosão em termos de densidade de corrente são mostrados na Figura 8.

Durante o processo de cura do concreto, uma rápida diminuição nos valores de I_{corr} pode ser observada até que valores abaixo de 0,1 μA / cm² sejam alcançados na faixa de velocidade de corrosão desprezível (Andrade e Alonso, 1996). Nesses valores, o aço possivelmente já desenvolveu um estado de passividade devido à presença de oxigênio, umidade e um meio altamente alcalino (Hansson, 1984). Com o avanço do tempo de exposição ao meio agressivo, todas as amostras com mucilagem mantêm valores de I_{corr} muito baixos. Esse comportamento, como afirmam outros estudos, possivelmente se deve ao fato de que este aditivo natural é capaz de reduzir o coeficiente de difusão dos cloretos, causado pelo aumento da viscosidade da solução dos poros do concreto (Ramírez-Arellanes et al., 2012).

No final do período de ensaio, as amostras com mucilagem Nopal mantiveram os valores da taxa de corrosão entre 0,1 e 0,2 μ A/cm², exceto para a amostra CO + 1-3N, que manteve valores inferiores a 0,08 μ A / cm² na faixa de taxa de corrosão insignificante (Andrade e Alonso, 1996) Estes indicaram que a mucilagem Nopal não só melhora as propriedades eletroquímicas do aço, mas também que na presença de cloretos pode manter a armadura protegida por um longo tempo (Martinez-Molina et al., 2015). Pelo contrário, a amostra de controle é mantida na faixa de taxa de corrosão moderada.

A Tabela 6 mostra os valores da densidade de corrente de corrosão e das eficiências de mucilagem de Nopal alcançadas no final do período de ensaio. Como pode ser visto, a maior eficiência do inibidor de mucilagem de Nopal foi de 86% para a amostra de CO + 1-3N, com uma concentração 1-3 de mucilagem de Nopal extraída por maceração à temperatura ambiente por 48 horas.

Amostras	Icorr (µA/cm ²)	I.E. (%)		
CO	0,432	-		
CO+1-1N	0,124	71		
CO+1-2N	0,103	76		
CO+1-3N	0,060	86		
CO+1-1NT	0,095	78		
CO+1-2NT	0,102	77		
CO+1-3NT	0,247	43		

Tabela 6. Parâmetros eletroquímicos obtidos após 270 dias de ensaio.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo o estudo das propriedades eletroquímicas da armadura com a adição de mucilagem de Nopal. Uma análise foi feita a partir de três concentrações de mucilagem de Nopal tomadas por dois métodos de extração. O efeito favorável deste aditivo natural foi apreciado restringindo o início da corrosão e protegendo a armadura.

As conclusões são as seguintes:

Para as amostras com concentração de mucilagem Nopal 1-3, os maiores valores de resistência à compressão foram obtidos, levando-se em conta que este aditivo natural atua como retardante do assentamento do concreto.

A partir do potencial de circuito aberto, o efeito favorável da mucilagem de Nopal foi apreciado como um aditivo que pode retardar a corrosão da arnadura. A amostra de CO + 1-3N alcançou valores de potencial muito nobres no final do período experimental, sendo a dosagem mais favorável.

Durante o processo de cura do concreto, todas as amostras exibiram um comportamento similar e um rápido aumento na resistência ao ruído (R_n) e os valores de resistência à polarização (R_p) foram observados. Pode-se afirmar que a mucilagem Nopal dentro da matriz de concreto mantém as condições ideais para que o aço adquira um estado de passivação.

Todas as amostras com mucilagem de Nopal apresentaram os maiores valores de R_n e R_p em relação à amostra controle por um período maior de tempo. Um coeficiente de correlação razoável foi obtido entre os resultados eletroquímicos de R_n e R_p , com um valor de 0,695.

A mucilagem de Nopal foi capaz de retardar o início da corrosão no concreto e manter uma taxa de corrosão entre insignificante e baixa até o final do período de ensaio.

A mistura que apresentou melhor comportamento eletroquímico foi CO + 1-3N, com eficiência de 86% para a concentração de mucilagem de Nopal de 1: 3, obtida por maceração às 48 horas sem cozimento a 95° Celsius.

5. AGRADECIMENTOS

CONACyT (Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia do México).

6. REFERÊNCIAS.

Aballe, A., Bautista, A., Bertocci, U. and Huet, F. (2001), 'Measurement of the noise resistance for corrosion applications', Corrosion. 57(1):35–42. doi: https://doi.org/10.5006/1.3290327
Andrade, C., Keddam, M., Nóvoa, X. R., Pérez, M. C., Rangel, C. M. and Takenouti, H. (2001), 'Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry', Electrochimica Acta. 46: 3905–3912. doi: https://doi.org/10.1016/S0013-

4686(01)00678-8

Andrade, C., Alonso, C., Gulikers, J., Polder, R., Cigna, R., Vennesland Ø., Salta, M., Raharinaivo, A. and Elsener, B. (2004), 'Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method', Materials and Structures/Materiaux et Constructions. 37(273):623–643. doi: https://doi.org/10.1617/13952

Andrade, C. and Alonso, C. (1996), 'Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site', Construction and Building Materials. 10(5):315–328. doi: https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00044-5

Andrade, C. and Buják, R. (2013), 'Effects of some mineral additions to Portland cement on reinforcement corrosion', Cement and Concrete Research. 53:59–67. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.004

Bing, Z., Jian-Hua L., Rong-Gang H., Rong-Gui D. and Chang-Jian L. (2007), 'Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in cement mortar by electrochemical noise measurements', Electrochimica Acta. 52(12):3976–3984. doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.015

Cárdenas, A., Higuera-Ciapara, I. and Goycoolea, F. M. (1997), 'Rheology and Aggregation of Cactus (Opuntia ficus-indica) Mucilage in Solution', Journal of the Professional Association for Cactus Development. 2:152–159.

Caré, S. and Raharinaivo, A. (2007), 'Influence of impressed current on the initiation of damage in reinforced mortar due to corrosion of embedded steel', Cement and Concrete Research. 37(12):1598–1612. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.022

- Chandra, S., Eklund, L. and Villarreal, R. R. (1998), 'USE OF CACTUS IN MORTARS AND CONCRETE.', Cement and Concrete Research. 28(1):41-51.
- Cottis, R. A. (2001), 'Interpretation of Electrochemical Noise Data', Corrosion. 57(3):265–285.
- Díaz-Cardenas, M. Y. Valladares-Cisneros, M. G., Lagunas-Rivera, S., Salinas-Bravo, V. M.,
- Lopez-Sesenes, R. and Gonzalez-Rodríguez, J. G. (2017) 'Peumus boldus extract as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M sulfuric acid', Green Chemistry Letters and Reviews, 10(4): 257–268. doi: https://doi.org/10.1080/17518253.2017.1369167
- Dúran-Herrera, A., De-León, R., Juárez, C. A. and Valdez, P. (2012), *Mucilago de nopal como reductor de retracción en concreto auto-consolidable*, ANAIS DO 540 CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO CBC2012 54CBC, (Brazil), pp. 1-18.
- Girija, S., Kamachi Mudali, U., Khatak, H. S. and B. Raj, (2007), 'The application of electrochemical noise resistance to evaluate the corrosion resistance of AISI type 304 SS in nitric acid', Corrosion Science. 49:4051–4068. doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.04.007
- González, J. A., Miranda, J. M. and Feliu, S. (2004), 'Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete', Corrosion Science. 46:2467–2485. doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.02.003
- Gusmano, G., Montesperelli, G., Pacetti, S., Petitti, A. and D'Amico, A. (1997), 'Electrochemical Noise Resistance as a Tool for Corrosion Rate Prediction', Corrosion. 53(11):860–868. doi: https://doi.org/10.5006/1.3290271
- Hansson, C. M. (1984), 'Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete', Cement and Concrete Research. 14(4):574–584. doi: https://doi.org/10.1016/0008-8846(84)90135-2
- Kearns, J. R., Scully, J. R., Roberge, P. R., Reichert, D. L. and Dawson, J. L. (1996), *STP 1277*. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM International. Edited by J. Kearns et al. 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959. doi: https://doi.org/10.1520/STP1277-EB
- Knapen, E. and Van Gemert, D. (2009), 'Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers', Cement and Concrete Research. 39:6–13. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.10.003
- Legat, A., Leban, M. and Bajt, Ž. (2004), 'Corrosion processes of steel in concrete characterized by means of electrochemical noise', Electrochimica Acta. 49:2741–2751. doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.036
- León-Martínez, F. M., Rodríguez-Ramírez, J., Medina-Torres, L. L., Méndez Lagunas, L. L. and Bernad-Bernad, M. J. (2011), 'Effects of drying conditions on the rheological properties of reconstituted mucilage solutions (Opuntia ficus-indica)', Carbohydrate Polymers. 84:439–445. doi: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.004
- León-Martínez, F. M., Cano-Barrita, P. F. de J., Lagunez-Rivera, L. and Medina-Torres, L. (2014), 'Study of nopal mucilage and marine brown algae extract as viscosity-enhancing admixtures for cement based materials', Construction and Building Materials. 53:190–202. doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.068
- León-Martínez, F. M., Méndez-Lagunas, L. L. and Rodríguez-Ramírez, J. (2010), 'Spray drying of nopal mucilage (Opuntia ficus-indica): Effects on powder properties and characterization', Carbohydrate Polymers. 81(4):864–870. doi: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.061
- Martinez-Molina, W., Torres-Acosta, A., Hernández-Leos, R., Alonso-Guzman, E., Mendoza-Pérez, I. and Martinez-Peña, I. (2015), '*The inhibitive properties of Nopal slime on the corrosion of steel in chloride-contaminated mortar*', Anti-Corrosion Methods and Materials. 63(1):65–71. doi: https://doi.org/10.1108/acmm-05-2014-1381

Morozov, Y., Castela, A. S., Dias, A. P. S. and Montemor, M. F. (2013), 'Chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in spent fluid cracking catalyst modified mortars', Cement and Concrete Research. 47:1–7. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.01.011

Morris, W., Vico, A., Vazquez, M. and De Sanchez, S. R. (2002), 'Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements', Corrosion Science. 44(1):81–99. doi: https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00033-6

Pech-Canul, M. A. and Castro, P. (2002), 'Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere', Cement and Concrete Research. 32(3):491–498. doi: https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00713-X

Pérez-Quiroz, J.T., Terán, J., Herrera, M.J., Martínez, M. and Genescá, J. (2008), 'Assessment of stainless steel reinforcement for concrete structures rehabilitation', Journal of Constructional Steel Research. 64:1317–1324. doi: https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2008.07.024

Peschard, A., Govin, A., Grosseau, P., Guilhot, B. and Guyonnet, R. (2004), 'Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages', Cement and Concrete Research. 34:2153–2158. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.001

Poursaee, A. (2010), 'Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern-Geary constant of reinforcing steel in concrete', Cement and Concrete Research. 40(9):1451–1458. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.04.006

Rahmani, E., Dehestani, M., Beygi, M. H. A, Allahyari, H. and Nikbin, I. M. (2013), 'On the mechanical properties of concrete containing waste PET particles', Construction and Building Materials. 47:1302–1308. doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.041

Ramírez-Arellanes, S., Cano-Barrita, P. F. de J., Julián-Caballero, F. and Gómez-Yañez, C. (2012), 'Propiedades de durabilidad en concreto y análisis microestructural en pastas de cemento con adición de mucílago de nopal como aditivo natural', Materiales de Construcción. 62(307):327–341. doi: https://doi.org/10.3989/mc.2012.00211

Sáenz, C., Sepúlveda, E. and Matsuhiro, B. (2004), 'Opuntia spp mucilage's: A functional component with industrial perspectives', Journal of Arid Environments. 57:275–290. doi: https://doi.org/10.1016/S0140-1963(03)00106-X

Torres-Acosta, A. A. (2007), 'Opuntia-Ficus-Indica (Nopal) mucilage as a steel corrosion inhibitor in alkaline media', Journal of Applied Electrochemistry. 37(7):835–841. doi: https://doi.org/10.1007/s10800-007-9319-z

Torres-Acosta, A. A. and Martínez-Madrid, M. (2005), 'Mortar improvements from Opuntia Ficus Indica (Nopal) and Aloe Vera Additions', Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in Ecological and Sustainable Construction. IAC-NOCMAT, Rio de Janeiro (Brazil), pp. 655-664.

Valipour, M., Shekarchi, M. and Ghods, P. (2014), 'Comparative studies of experimental and numerical techniques in measurement of corrosion rate and time-to-corrosion-initiation of rebar in concrete in marine environments', Cement and Concrete Composites. 48:98–107. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.001

Zhang, H., Feng, P., Li, L. and Wang, W. (2019), 'Effects of starch-type polysaccharide on cement hydration and its mechanism', Thermochimica Acta. 678:1-9. doi: https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178307